

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109580

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/643				
C 0 9 K 3/00		R		
3/18	1 0 4			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-241468

(22) 出願日 平成6年(1994)10月5日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 大橋 博司

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 桑田 敏

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

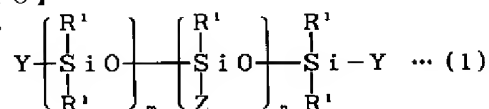
(54) 【発明の名称】 繊維処理用組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はこれで各種繊維製品を処理したときに、各種繊維に良好な撥水性、撥油性、柔軟性および平滑性を付与することができ、さらにはこの処理布が熱、経時放置によっても黄変することがないようにすることができる繊維処理用組成物の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明の繊維処理用組成物は、(A)一般式1

【化16】



で示されるアミノ基含有ポリシロキサンと、(B)一般式(2)、(3)

$$\text{Rf-COOR} \cdots (2)$$
$$\text{Rf-R}'\text{-OCOC(R'')=CH}_2 \cdots (3)$$

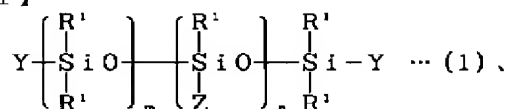
で表わされるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物および／または(メタ)アクリル酸フッ化アルキルエ

テル化合物とを、反応させて得られる反応生成物を主成分として含有してなることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

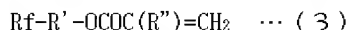
【請求項1】 (A)一般式(1)

【化1】



〔式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基、 Z は式 $-R^2(NR^3R^4)_aNR^5$ (式中、 R^2 、 R^4 は各々炭素数1～10の非置換または置換2価炭化水素基、 R^3 、 R^5 は各々水素原子および／または炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基、 a は0～5の整数)で表わされるアミノアルキル基、 Y は R^1 、 Z あるいは式 $-OR^6$ (式中、 R^6 は水素原子および／または炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基)で表わされる基から選択される基、 m は1～10,000の正数、 n は0～100の正数、但し $n=0$ の時、 Y の少なくとも一方は Z である〕で表わされるアミノ基含有ポリシロキサンと、

(B)一般式(2)、(3)



〔式中、 Rf は炭素数3～15の1価パーフルオロアルキル基および／または1価パーフルオロポリエーテル基、 R は炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基、 R^1 は炭素数1～10の非置換または置換2価炭化水素基、 R'' は水素原子またはメチル基〕で表わされるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物および／または(メタ)アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物とを、

(A)成分中の窒素結合の水素原子に対して(B)成分を0.2倍モル量～等モル量反応させて得られる反応生成物を主成分として含有してなることを特徴とする繊維処理用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は繊維処理用組成物、特に各種繊維に良好な撥水性、撥油性、柔軟性および平滑性を付与すると共に、処理布の熱、経時による黄変性を改良することができる繊維処理用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】繊維製品に撥水性、撥油性などを付与する繊維処理剤としては、メチルヒドロジェンポリシロキサンなどからなるシリコン系撥水剤、パーフルオロアルキルアクリレート共重合体、パーフルオロアルキルウレタン重合体などからなるフッ素系撥水剤が公知とされている(特開昭54-74000号、特開昭56-131687号、特開昭57-39285号各公報参照)。しかし、このシリコン系撥水剤には処理布に良好な撥水性、柔軟性を与えるけ

れども、撥油性を付与することが難しく、またフッ素撥水剤は処理布に優れた撥水性、撥油性を与えるけれども、これには処理布の柔軟性が損なわれるという問題点があった。

【0003】

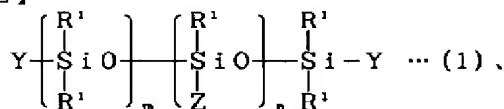
【発明が解決しようとする課題】また、各種繊維に柔軟性、平滑性を付与するための処理剤としては、上記したメチルヒドロジェンポリシロキサンの他にもジメチルポリシロキサン、エポキシ基含有ポリシロキサン、アミノ基含有ポリシロキサンなどが公知とされており(特公昭48-1480号、特公昭54-43617号、特公昭59-26707号各公報参照)、中でもアミノ基含有ポリシロキサンは特にすぐれた柔軟性を付与できることから広く使用されている。

【0004】そのため、前記したフッ素系撥水剤にこのアミノ基含有ポリシロキサンを配合してその柔軟性を改良することも提案されており(特開昭60-81278号公報参照)、これによれば確かに柔軟性は改良されるけれども、これには撥水性、撥油性が低下するという不利があり、このアミノ基含有ポリシロキサンについてはこれを使用すると熱あるいは経時放置などで処理布が黄変するという大きな欠点があった。したがって、このように優れた撥水性、撥油性、柔軟性、平滑性を付与することができ、熱あるいは経時でも黄変することのない繊維処理用組成物が望まれている。

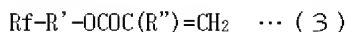
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決し、上記した要望に応えることができる繊維処理用組成物に関するものであり、これは(A)一般式(1)

【化2】



〔式中、 R^1 は同一または異種の炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基、 Z は式 $-R^2(NR^3R^4)_aNR^5$ (式中、 R^2 、 R^4 は各々炭素数1～10の非置換または置換2価炭化水素基、 R^3 、 R^5 は各々水素原子および／または炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基、 a は0～5の整数)で表わされるアミノアルキル基、 Y は R^1 、 Z あるいは式 $-OR^6$ (式中、 R^6 は水素原子および／または炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基)で表わされる基から選択される基、 m は1～10,000の正数、 n は0～100の正数、但し $n=0$ の時、 Y の少なくとも一方は Z である〕で表わされるアミノ基含有ポリシロキサンと、(B)一般式(2)、



〔式中、 R^f は炭素数3～15の1価パーフルオロアルキル基および／または1価パーフルオロポリエーテル基、 R は炭素数1～20の非置換または置換1価炭化水素基、 R' は炭素数1～10の非置換または置換2価炭化水素基、 R'' は水素原子またはメチル基〕で表わされるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物および／または（メタ）アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物とを、（A）成分中の窒素結合の水素原子に対して（B）成分を0.2倍モル量～等モル量反応させて得られる反応生成物を主成分として含有してなることを特徴とするものである。

【0006】すなわち、本発明者らは上記したような要望に応え得る新規な繊維処理用組成物を開発すべく種々検討した結果、この繊維処理用組成物を上記した一般式（1）で示されるアミノ基含有ポリシロキサンと、上記した一般式（2）、（3）で示されるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物および／または（メタ）アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物とを反応させた反応生成物を主成分とするものとするこれが優れた繊維処理剤となることを見出し、これで繊維を処理するとこの繊維に良好な撥水性、撥油性、柔軟性、平滑性が付与され、この処理布には熱および経時による黄変も発生しなくなるということも確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0007】

【作用】本発明の繊維処理用組成物は、前記の一般式（1）で示されるアミノ基含有ポリシロキサンと一般式（2）、（3）で示されるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物および／または（メタ）アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物との反応生成物を主成分とするものであるが、これで繊維製品を処理すると、この処理布には優れた撥水性、撥油性、柔軟性、平滑性が与えられるし、これには熱および経時による黄変も起らないと

いう有利性が与えられる。

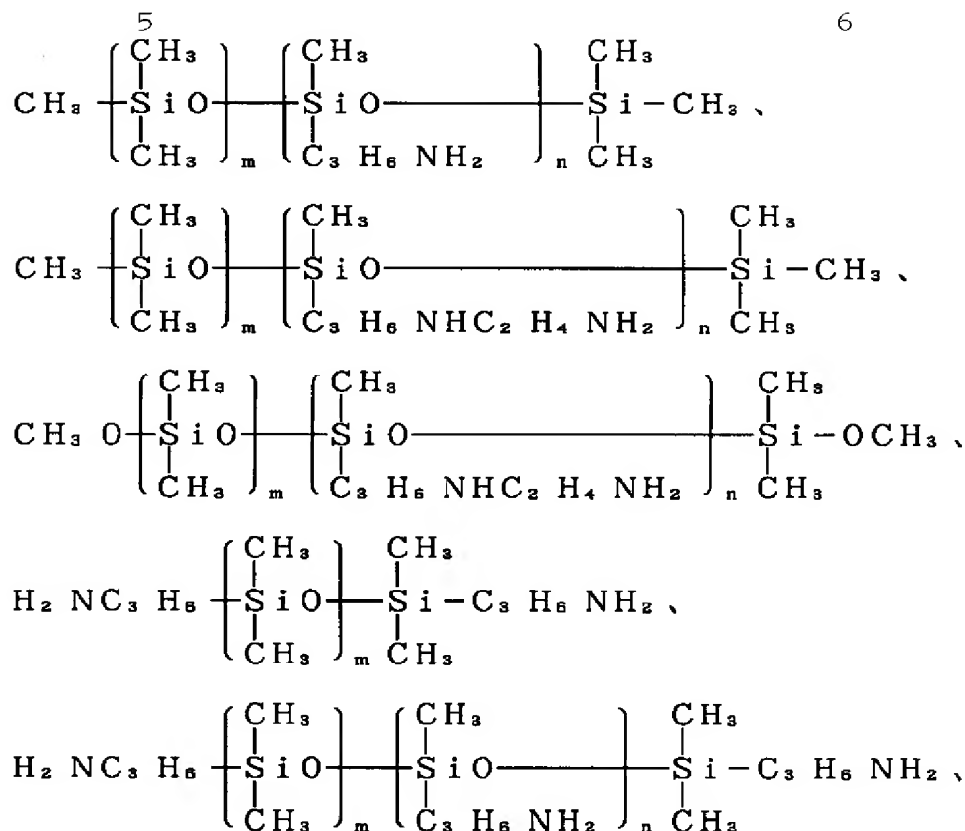
【0008】本発明の繊維処理用組成物を形成する

（A）成分としてのアミノ基含有ポリシロキサンは上記した一般式（1）で示されるものであるが、この式中の R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、またこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などから選択される炭素数1～20の非置換または置換の1価炭化水素基である。

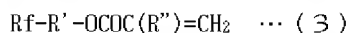
【0009】また、この一般式（1）における Z は式 $-R^2(NR^3R^4)_aNHR^5$ で示され、式中の R^2 、 R^4 はアルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基などで例示される炭素数1～10の非置換または置換の2価炭化水素基、 R^3 、 R^5 は水素原子または上記 R^1 と同じ炭素数1～20の非置換または置換の1価炭化水素基、 a は0～5の整数であるアミノアルキル基であり、 Y は上記した R^1 、 Z あるいは式 $-OR^6$ で示され、 R^6 は水素原子または R^1 と同じ炭素数1～20の非置換または置換の1価炭化水素基であるものとされるが、この m は10,000より大きくなると柔軟性が不十分となることから1～10,000の整数、好ましくは10～1,000の整数、 n は100以上では平滑性が不十分となることから0～100の整数、好ましくは0～10の整数とされるものである。

【0010】このアミノ基含有ポリシロキサンは基本的には直鎖状構造のものとされ、これは多少の分岐を有していてもよいが、これには下記のものが例示される。

【化3】

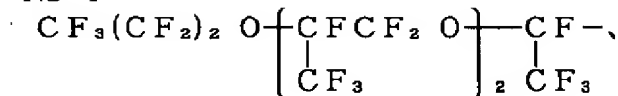


【0011】つぎに本発明の繊維処理用組成物を形成する(B)成分としてのフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物と(メタ)アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物は、一般式(2)、(3)



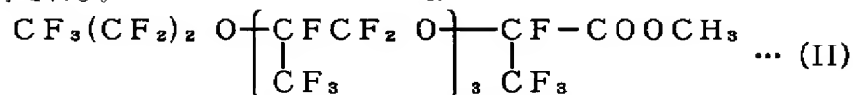
で示され、このRfは炭素数3~15の1価パーフルオロアルキル基または1価パーフルオロポリエーテル基で、これは直鎖状、分岐状のいずれでよく、これには例えば $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OC}(\text{CF}_3)\text{F}-$ 、

【化4】



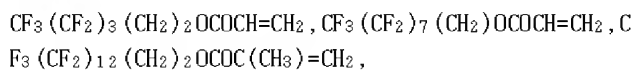
で示されるものが例示される。

* 40

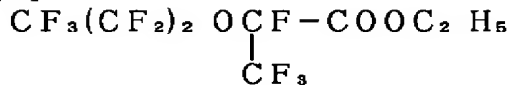


【0013】本発明の繊維処理用組成物は、この(A)成分としてのアミノ基含有ポリシロキサンと(B)成分としてのフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物または(メタ)アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物との反応生成物を主成分とするものであるが、この反応は通常この(A)成分と(B)成分とを室温~150℃で1~50

*【0012】また、上記した式(2)におけるRは上記したR¹と同様の炭素数1~20の非置換または置換の1価炭化水素基、式(3)中におけるR'は上記したR²、R⁴と同様の炭素数1~10の非置換または置換の2価炭化水素基、R''は水素原子またはメチル基とされるものであり、この式(2)、(3)で示されるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物、(メタ)アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物としては下記のものが例示される。

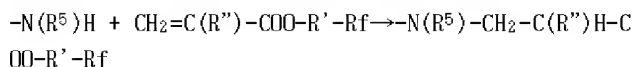
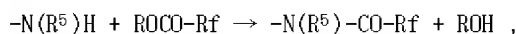


【化5】



【化6】

※~10時間反応させればよく、これはつぎの式で示される。



【0014】この場合におけるこの(A)成分と(B)

成分との混合比率は(A)成分中の窒素結合の水素原子に対し(B)成分が0.2倍モル量より小さいとこの反応生成物が耐黄変性、撓水性、撓油性の乏しいものとなり、これが等モル量を越えるとこの反応生成物が柔軟性、平滑性の乏しいものとなるので、これは(A)成分中の窒素結合水素原子に対し、(B)成分を0.2倍モル量〜等モル量の範囲とすることが必要とされる。

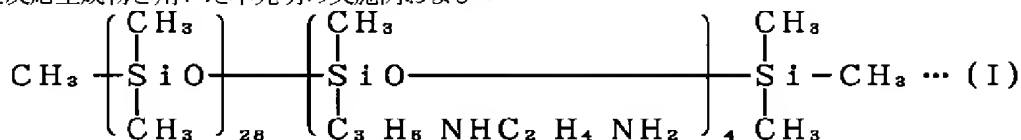
【0015】本発明の繊維処理用組成物は上記したように(A)成分としてのアミノ基含有ポリシロキサンと(B)成分としてのフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物および/または(メタ)アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物との反応生成物を主成分として含有するものであるが、これで処理する繊維には特に限定はなく、したがってこれは綿、ウール、麻、絹などの天然繊維、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどの合成繊維を含むあらゆる繊維に対して有効とされるが、これにその特性を阻害しない範囲において、他の繊維用薬剤、例えば防シワ剤、難燃剤、帯電防止剤などを添加することは任意とされる。

【0016】本発明の繊維処理用組成物で各種繊維を処理するときには、この組成物を適当な溶剤を用いて希釈して所望の濃度に調整するか、またはこれを界面活性剤を用いて水中に乳化分散してエマルジョンの形態としたのち、水で希釈して所望の濃度に調整し、これに繊維を浸漬するか、これをスプレー、ロールコートなどの手段で繊維に付着させ、必要に応じて80〜120℃で1〜10分間乾燥したのち、140〜180℃で1〜10分間熱処理を行えばよく、この場合のこの組成物の付着量には特に制限はないが、これは通常、繊維に対して0.5〜5重量%程度とすればよい。

【0017】なお、この組成物を上記のようにエマルジョン化する際に使用する界面活性剤としてはアルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤などとすればよい。

【0018】

【実施例】つぎに本発明の繊維処理用組成物および比較例としての繊維処理用組成物の合成例、およびこの合成例で作られた反応生成物を用いた本発明の実施例および*



で示されるアミノ基含有ポリシロキサン115.0gを仕込み、100℃に昇温したのち、これに式(II)

※

*比較例をあげるが、例中における反応生成物の粘度、屈折率は25℃の測定値を示したものであり、この実施例、比較例で得られた繊維の撓水性、撓油性、柔軟性、平滑性、黄変性の評価方法はつぎのとおりのものでした。

(撓水性) JIS L-1092のスプレー法により評価した。

【0019】(撓油性) 下記の混合物の液滴を順次処理布上に置き、3分以上保持できる液組成を確認することにより撓油性を評価した。

【表1】

撓油性 No.	混合物組成 (Vol %)	
	n-ヘプタン	ヌジョール
150	100	0
140	90	10
130	80	20
120	70	30
110	60	40
100	50	50
90	40	60
80	30	70
70	20	80
60	10	90
50	0	100
0	100%ヌジョールを保持しない	

【0020】(柔軟性・平滑性) 手触りにて評価した。

○…極めて柔軟性、平滑性に富んだ風合いであった。

△…やや粗硬で、柔軟性、平滑性の少ない風合いであった。

×…粗硬で、柔軟性、平滑性の全く無い風合いであった。

(黄変性) 処理布を更に180℃で5分間加熱した後、黄変度合いを目視で評価した。

○…全く黄変しなかった。

△…少し黄変した。

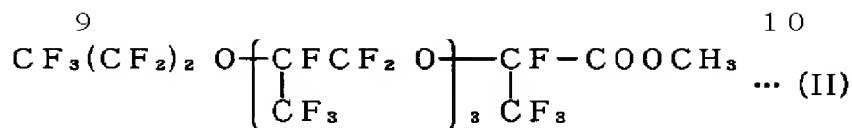
×…極めて強く黄変した。

【0021】合成例1

攪拌装置、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管の付いた容量500mlのフラスコに、式(I)

【化7】

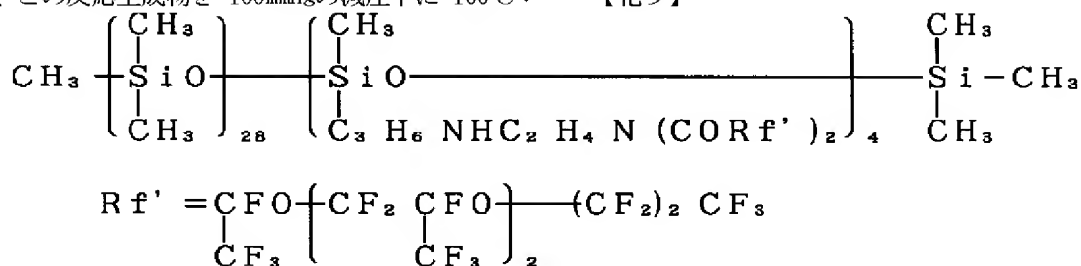
※【化8】



で示されるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物22 3.2g (アミノ基含有ポリシロキサン中の窒素結合の水素原子に対し0.67倍モル)を攪拌下に窒素ガスを導入しながら1時間で滴下し、滴下終了後さらに100℃で6時間反応させ、この反応生成物を100mmHgの減圧下に100℃*

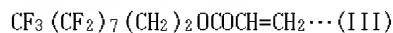
*で2時間、低沸点溜分の除去を行なったところ、粘度が610cSで屈折率が1.259である反応生成物-1が得られ、このものはGPC、IR、NMRなどの機器分析により下記式で示されるものであることが判った。

【化9】



【0022】合成例2

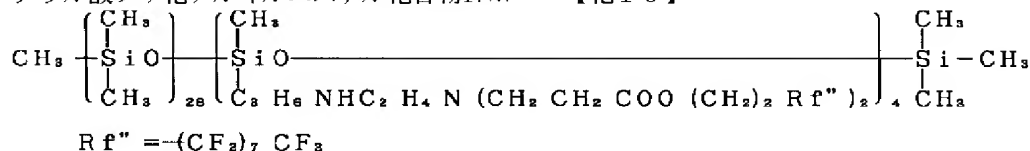
合成例1におけるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物の代わりに、式(III)



で示されるアクリル酸フッ化アルキルエステル化合物17※

※1.1g (アミノ基含有ポリシロキサン中の窒素結合に対し0.67倍モル)を使用したほかは、合成例1と同様に処理したところ、粘度が1,130cSで屈折率が1.292である次式で示される反応生成物-2が得られた。

【化10】

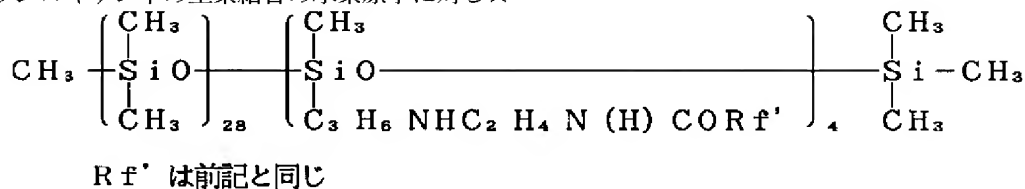


【0023】合成例3～4

合成例1におけるフッ化カルボン酸アルキルエステルの添加量を109.9g (アミノ基含有ポリシロキサン中の窒素結合の水素原子に対し0.33倍モル) および333.2g (アミノ基含有ポリシロキサン中の窒素結合の水素原子に対し★

★等モル)に変えたほかは、合成例1と同様に処理したところ、粘度が220cS、屈折率が1.367で次式で示される反応生成物-3、

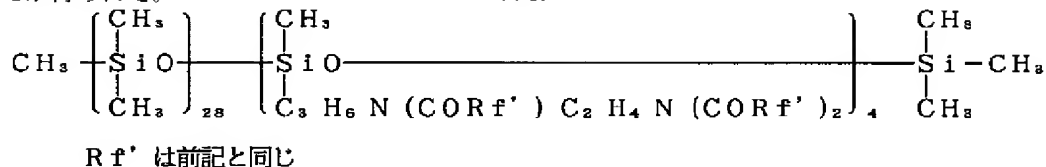
【化11】



および粘度1,850cS、屈折率1.217で次式で示される反応生成物-4が得られた。

☆【化12】

☆40

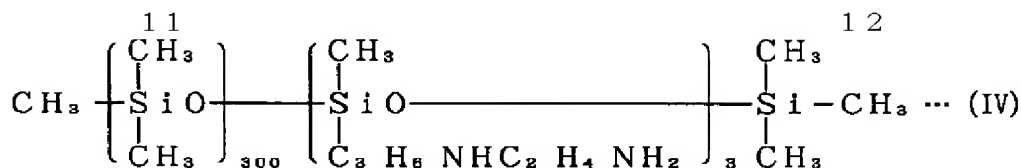


【0024】合成例5

式(IV)

◆【化13】

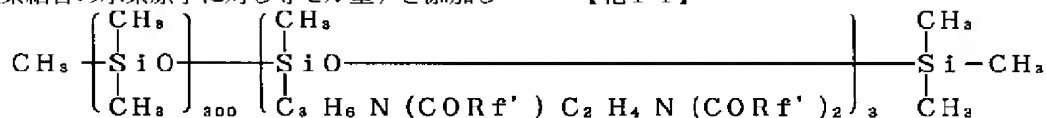
◆



で示されるアミノ基含有ポリシロキサン228.4gに、合成例1で使用した式(II)で示されるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物61.0g(アミノ基含有ポリシロキサン中の窒素結合の水素原子に対し等モル量)を添加し*

*たほかは合成例1と同様に処理したところ、粘度が4.640cS、屈折率が1.274で次式に示される反応組成物-5が得られた。

【化14】



Rf' は前記と同じ

【0025】比較合成例1

合成例1に使用したものと同一フラスコに、合成例2で使用した式(III)で示されるアクリル酸フッ化アルキルエステル化合物24.0g、式

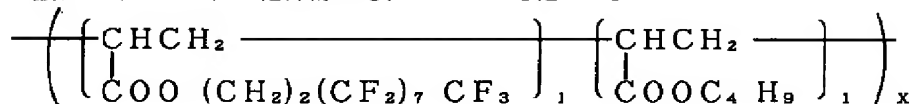


で示されるアクリル酸アルキルエステル化合物6.0g、メ※

※タキシレンヘキサフルオライド270.0gおよびアゾビスイソビチロニトリル1.0gを仕込み、窒素ガスを導入しながら60℃で3時間共重反応を行なったところ、パーフルオロアルキルアクリレート共重合体を10%含有する溶液としての下記式で示される反応生成物-6が得られた。

20

【化15】



X ≒ 800

【0026】実施例1～5

合成例1～5で得られた反応生成物1～5をメタキシレンヘキサフルオライドで1.0重量%に希釈し、これに綿ブロード布を浸漬したのち、ロールで絞り率100%に絞り、ついで100℃で2分間、150℃で2分間熱処理をして処理布を作成し、得られた処理布についての物性をしらべたところ、後記する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0027】比較例1

比較合成例1で得られた反応生成物-6中のパーフルオロアルキルアクリレート共重合体が濃度1.0重量%となるようにメタキシレンヘキサフルオライドで希釈し、これを用いて実施例と同じ方法で処理布を作成し、ここに得られた処理布についての物性をしらべたところ、後記★

★する表2に示したとおりの結果が得られた。

【0028】比較例2

比較合成例1で得られた反応生成物-6中のパーフルオロアルキルアクリレート共重合体が濃度が1.0重量%になるようにメタキシレンヘキサフルオライドで希釈すると共に、実施例1～4で使用したアミノ基含有ポリシロキサン(I)の濃度が0.3重量%となるようにメタキシレンヘキサフルオライドで希釈し、これを用いて実施例と同じ方法で処理布を作成し、得られた処理布についての物性をしらべたところ、つぎの表2に示したとおりの結果が得られた。

【0029】

【表2】

40

13

14

		処 理 剤	撥水性	撥油性	柔軟性 平滑性	黄変性
実 施 例	1	反応生成物-1	100	100	○	○
	2	反応生成物-2	100	100	○	○
	3	反応生成物-3	90	80	○	△
	4	反応生成物-4	100	120	○	○
	5	反応生成物-5	80	70	○	○
比 較 例	1	反応生成物-6	100	110	×	○
	2	反応生成物-6 アミノ基含有ポリ シロキサン(1)	70	50	○	×

【0030】

【発明の効果】本発明の繊維処理用組成物に関するものであり、これは前記したように(A)一般式(1)で示されるアミノ基含有ポリシロキサンと(B)一般式(2)または(3)で示されるフッ化カルボン酸アルキルエステル化合物または(メタ)アクリル酸フッ化アルキルエステル化合物とを、(A)成分中の窒素結合の水*

*素原子に対し、(B)成分を0.2倍モル量〜等モル量反応させて得られる反応生成物を主成分として含有してなることを特徴とするものであるが、この繊維処理用組成物で各種繊維製品を処理すると、この処理布には良好な撥水性、撥油性、柔軟性、平滑性が付与され、さらにはこれが熱あるいは経時放置しても黄変することが極めて少なくなるという有利性が与えられる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 靖
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

PAT-NO: JP408109580A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08109580 A
TITLE: COMPOSITION FOR TREATING
FIBER
PUBN-DATE: April 30, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OHASHI, HIROSHI	
KUWATA, SATOSHI	
YAMAMOTO, YASUSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN ETSU CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP06241468
APPL-DATE: October 5, 1994

INT-CL (IPC): D06M015/643 , C09K003/00 ,
C09K003/18

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composition for treating fibers, imparting excellent water repellency, oil repellency, flexibility and smoothness to various kinds of fiber products and not yellowed with heat and time.

CONSTITUTION: This fiber-treating composition contains as a main component the reaction product of (A) an amino group-containing polysiloxane of formula I [R1 is a monovalent 1-20C hydrocarbon group capable of being substituted; Z is an aminoalkyl of the formula: $R_2(NR_3R_4)_3NHR_3$ (R3, R4 are each a divalent 1-20C hydrocarbon group capable of being substituted; R3, R5 are each H or R1; (a) is 0-5); Y is R1, Z, OR6 (R6 is an atom, R1); (m) is 1-10000; (n) is 0-10; but when (n) is 0, at least one of Y groups is Z] with (B) a fluorinated carboxylic acid alkyl ester of formula II and/or a (meth)acrylic acid fluorinated alkyl ester of formula III (Rf is a monovalent 3-15C perfluoroalkyl and/or monovalent perfluoropolyether; R is R1; R' is R2 or R4; R" is H, eH3) in an amount from 0.2 time mole to the same mole as that of the H atoms bound to the N atoms in the component A.

COPYRIGHT: (C)1996, JPO